

PCT/JP03/03525

10/509222

11.04.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

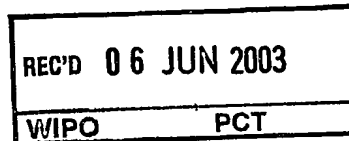
24 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月26日



出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-244990

[ST.10/C]:

[JP2002-244990]

出 願 人  
Applicant(s):

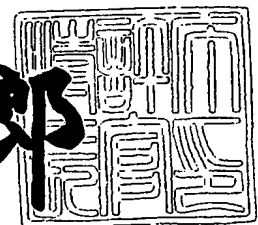
帝人化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3037225

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36229

【提出日】 平成14年 8月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/06  
G02B 26/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社  
社内

【氏名】 安藤 正人

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【包括委任状番号】 0203229

2002-244990

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチックミラー用成形材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(成分a)および(b) 4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(成分b)を全芳香族ジヒドロキシ成分の少なくとも80モル%含有し、且つ成分a:成分bの割合がモル比で20:80~70:30である芳香族ポリカーボネート樹脂であり、以下の特性(A)そのガラス転移温度が120℃~180℃である。(B)23℃、24時間水浸漬後の吸水率が0.1重量%以下である。および(C)曲げ弾性率が2800MPa~4000MPaである。を満足するポリカーボネート樹脂により形成されていることを特徴とするプラスチックミラー用成形材料。

【請求項2】 成分a:成分bの割合がモル比で30:70~60:40である請求項1記載のプラスチックミラー用成形材料。

【請求項3】 該芳香族ポリカーボネート樹脂は、全芳香族ジヒドロキシ成分に対して、さらに三官能以上のフェノール性化合物0.01~5モル%を使用して得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である請求項1記載のプラスチックミラー用成形材料。

【請求項4】 該三官能以上のフェノール性化合物は、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである請求項3記載のプラスチックミラー用成形材料。

【請求項5】 該芳香族ポリカーボネート樹脂は、その0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解した溶液の20℃において測定された比粘度が0.1~0.5である請求項1記載のプラスチックミラー用成形材料。

【請求項6】 該芳香族ポリカーボネート樹脂は、MVR測定において、300℃、1.2kgfで、10分間に流出したポリマー量が5cm<sup>3</sup>以上である請求項1記載のプラスチックミラー用成形材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、プラスチックミラーに関する。更に詳しくは、曲げ弾性率、流動性、耐吸水、耐熱性に優れ、金型表面を極めて精密に転写することができる芳香族ポリカーボネート樹脂より形成されたプラスチックミラー用成形材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)にカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。更に近年その透明性を生かして光ディスク、光ファイバー、レンズ、プラスチックミラー等の分野への光学用材料としての利用が展開されている。とりわけ、プラスチック基体上に反射膜を形成したプラスチックミラーでは、部品の軽量化などを目的にしてポリカーボネート樹脂の利用がさかんに行われている。

## 【0003】

ここで、近年の軽薄短小化あるいは、回転式ミラーの高速回転化に対応すべく、溶融流動性や金型転写性、寸法安定性さらには剛性を高めた樹脂が望まれている。これに対して、従来、一般的に使用されているビスフェノールA型ポリカーボネートは、非晶性ポリマーの典型的な性質である剛性の低さのため、光学ミラー用途としての適格性をやや欠いた樹脂であることは否めない。

## 【0004】

また、プラスチックミラーにおいても吸水による寸法安定性に関する要求は今後ますます厳しくなることが容易に考えられる。

## 【0005】

ここで、上記の剛性と吸水性の向上によるプラスチックミラー用途向けに開発された樹脂として、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを必須成分として二価フェノール、なかでもビスフェノールAを共重合させることで得られるポリカーボネート樹脂が挙げられる。(特開平11-35815号公報)しかしながら、この9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフ

エニル)フルオレン/ビスフェノールA共重合ポリカーボネートは、ガラス転移温度の上昇に伴い、溶融流動性があまり良いものではなく、また、剛性、吸水率に関しても必ずしも十分とはいえず、金型の精密転写性を満足する溶融流動性を持ち、より吸水率の低い、より剛性が高いプラスチックミラー用ポリカーボネート樹脂材料が求められている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐吸水性、曲げ弾性率、金型の精密転写性を満足する溶融流動性、耐熱性に優れた特定のポリカーボネート樹脂により形成されるプラスチックミラー用成形材料を提供する事にある。

#### 【0007】

本発明者は、上記目的を達成せんとして、鋭意研究を重ねた結果、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールを共重合する際の必須成分とするポリカーボネート樹脂が、特定のガラス転移温度で、吸水率が低く、さらに特定の曲げ弾性率と特定の溶融流動性を有するため、それを使用することにより高剛性で、寸法安定性、成形時の金型転写性に優れたプラスチックミラー用成形材料が得られることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、(a) 9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(成分a)および(b) 4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(成分b)を全芳香族ジヒドロキシ成分の少なくとも80モル%とし、且つ成分aと成分bの割合がモル比で20:80~70:30である芳香族ポリカーボネート樹脂より実質的に形成され、該ポリカーボネート樹脂は、(A)そのガラス転移温度が120℃~180℃であり、(B)23℃、24時間水浸漬後の吸水率が0.1重量%以下であり、および(C)曲げ弾性率が2800MPa~4000MPaであることを満足する樹脂により形成されていることを特徴とするプラスチックミラー用成形材料が提供される。

## 【0009】

以下本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂について説明する。

本発明の光ディスク基板の素材として使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(以下、ビスクレゾールFと略称することがある)に対して、或る特定のジヒドロキシ成分を組合わせて得られた共重合ポリカーボネート樹脂であり、プラスチックミラー用成形材料として特に適していることが見出された。すなわち、共重合ポリカーボネート樹脂は、(a)ビスクレゾールF(成分a)および(b)4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“ビスフェノールM”と略称することがある)(成分b)を全芳香族ジヒドロキシ成分の少なくとも80モル%とし、且つ成分aと成分bとの割合(a:b)がモル比で、20:80~70:30であるポリカーボネート樹脂は、プラスチックミラー用成形材料として特に好ましい。なお、これらのビスフェノールはその合成時に副生する不純物を極力除去した99.0%以上の高純度のものが好ましい。

## 【0010】

これら好ましい態様において、ビスクレゾールFとビスフェノールMの割合(F:M)はモル比で、20:80~70:30の範囲であるのが好ましく、特に30:70~60:40の範囲であるのが一層好ましい。

## 【0011】

また、これら好ましい態様において、成分aと成分bの合計は、全芳香族ジヒドロキシ成分中、少なくとも80モル%、好ましくは少なくとも90モル%であるのが有利であり、典型的には、成分aおよび成分bによって実質的に形成された共重合ポリカーボネート樹脂であるのが望ましい。

## 【0012】

前記好ましい態様において、ビスクレゾールFの割合が20モル%より少なくなると、樹脂のガラス転移温度が低下する傾向になるので好ましくない。またビスクレゾールFの割合が70モル%より多くなると、成形の際に必要な流動性の確保が難しくなる。

## 【0013】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂において、成分 a および成分 b が全芳香族ジヒドロキシ成分の少なくとも 80 モル%、好ましくは少なくとも 90 モル%を占めることが望ましいが、他のジヒドロキシ成分（成分 C）を全芳香族ジヒドロキシ成分当り 20 モル%以下、好ましくは 10 モル%以下含有していても特に差支えない。

## 【0014】

かかる成分 C としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されている、成分 a および成分 b 以外の成分であればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサンが挙げられる。

## 【0015】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、三官能以上のフェノール性化合物（成分 d）を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

## 【0016】

かかる三官能以上のフェノール性化合物としては、例えばフロログルシン、フロログルシド、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2,4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)プロパン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、ビス(2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-



メチルフェニル)メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、トリスフェノール、2,2-ビス(2,4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1,4-ビス(4,4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン等が挙げられ、なかでも1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。これらは単独で用いても、二種以上併用してもよい。かかる三官能以上のフェノール性化合物は、全芳香族ジヒドロキシ成分に対して、好ましくは0.01~5モル%、より好ましくは0.1~3モル%使用され、得られる分岐ポリカーボネート樹脂は、剛性に優れ、プラスチックミラー用成形材料として好適となる。

#### 【0017】

本発明のプラスチックミラー用成形材料として用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステル等のカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

#### 【0018】

カーボネート前駆物質として例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃であり、反応時間は数分~5時間である。

#### 【0019】

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により

異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス（ジフェニル）カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

#### 【0020】

重合速度を速めるために重合触媒を使用することもでき、重合触媒としては水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類、ホウ素やアルミニウムの水酸化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、四級アンモニウム塩類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、ケイ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類等の通常エステル化反応やエステル交換反応に使用される触媒を使用することができる。触媒は一種だけ用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。これら触媒の使用量は原料の二価フェノール1モルに対して好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

#### 【0021】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、前記したように芳香族ジヒドロキシ成分として、ビスクレゾールFあるいはビスクレゾールFと他の芳香族ジヒドロキシ成分との混合物を使用し、それ自体公知のポリカーボネート形成の反応に従って製造することができる。

#### 【0022】

その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的

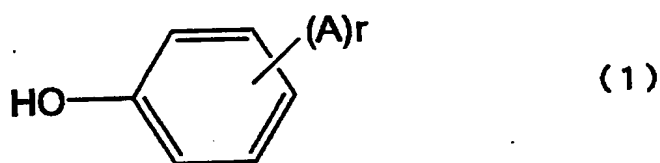
に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

## 【0023】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノールあるいは低級アルキル置換フェノールであって、下記式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

## 【0024】

## 【化1】



## 【0025】

[式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。]

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

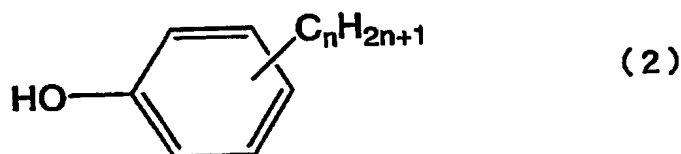
## 【0026】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基あるいは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いてポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易になるばかりでなく、殊にプラスチックミラーとしての物性、特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、また、基板の複屈折が低減される効果もあり好ましく使用される。なかでも、下記式(2)および(3)で表される長鎖のアル

キル基を置換基として有するフェノール類が好ましく使用される。

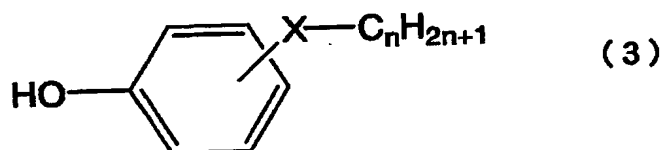
【0027】

【化2】



【0028】

【化3】



【0029】

[式中、Xは $-R-O-$ 、 $-R-CO-O-$ または $-R-O-CO-$ である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、nは10～50の整数を示す。]

かかる式(2)の置換フェノール類としてはnが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノール及びトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0030】

また、式(3)の置換フェノール類としてはXが $-R-CO-O-$ であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシル及びヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0031】

これらの末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少く

とも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0032】

芳香族ポリカーボネート樹脂はその樹脂の0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度が0.1～0.5の範囲のものが好ましく、0.15～0.4の範囲のものがより好ましい。かかる範囲の比粘度を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、溶融流動性が良好で成形性に優れ、光学的に良好な強度も十分な成形品が得られ好ましい。

#### 【0033】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、そのガラス転移温度が120～180℃、好ましくは125～165℃、より好ましくは130～160℃である。ガラス転移温度が120℃より低くなると、プラスチックミラー用基体としての耐熱性が不足し好ましくなく、180℃より高くなると、溶融流動性が悪く成形不良を生じ、金型表面を精密に転写した表面平滑性の優れたプラスチックミラー用基体を得られなくなり好ましくない。同様に、芳香族ポリカーボネート樹脂の流動性は、300℃、1.2kgfの測定条件でのMVRの値で $5\text{ cm}^3/10$ 分以上が好ましく、 $20\text{ cm}^3/10$ 分以上がより好ましく、 $30\text{ cm}^3/10$ 分以上がさらに好ましい。

#### 【0034】

本発明のポリカーボネート樹脂は、ISO62によって、23℃、24時間水に浸漬した後に測定した吸水率が0.1重量%以下、好ましくは0.09重量%以下であることが必要である。吸水率が0.1重量%を超えると、プラスチックミラー用基体に反射膜を形成させたプラスチックミラーが吸水によって反りを生じ易くなるので好ましくない。特に好ましい吸水率は0.085重量%以下である。

#### 【0035】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、ISO178に従って測定した曲げ弾性率が、2800MPa～4000MPaであり、より好ましくは2900MPa～3900MPa、さらに好ましくは3100MPa～3900MPaであ

る。曲げ弾性率が2800MPaより小さいと、剛性不足により成形体厚みを薄くすることが困難であり、また、曲げ弾性率が4000MPaより大きいと、成形されたプラスチックミラー用基体が脆くなり、成形が困難である。

#### 【0036】

また、ガラス繊維など無機添加物を使用することでの剛性強化については、表面平滑性が損なわれる可能性があるので好ましくない。

#### 【0037】

本発明のプラスチックミラー用成形材料は、一般的にはポリカーボネート樹脂を樹脂温度260～340℃、金型温度60～130℃にて射出成形して得られ、またはそれらを貼りあわせて得られる。

#### 【0038】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて燐系熱安定剤を加えることができる。燐系熱安定剤としては、亜燐酸エステルおよび燐酸エステルが好ましく使用される。亜燐酸エステルとしては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイト等の亜燐酸のトリエステル、ジエステル、モノエステルが挙げられる。これらのうち、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

## 【0039】

一方、熱安定剤として使用される磷酸エステルとしては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等が挙げられ、なかでもトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが好ましい。

## 【0040】

前記燐系熱安定剤は、単独で使用してもよく、また二種以上を組合せて使用してもよい。燐系熱安定剤は、芳香族ポリカーボネート樹脂に基づいて0.0001～0.05重量%の範囲で使用するのが適当である。

## 【0041】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオールビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げら

れる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、0.0001～0.05重量%である。

#### 【0042】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。この高級脂肪酸エステルを加えることによって、芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性が向上し、成形時の樹脂の流動性が良くなり、さらに成形後の金型からの基板の離型性が改良されて離型不良によるプラスチックミラー用基体の変形が防止できる。かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素数2～5の多価アルコールと炭素数10～30の飽和脂肪酸との部分エステル、または全エステルであるのが好ましい。この多価アルコールとしては、グリコール類、グリセロールまたはペンタエリスリトールが挙げられる。

#### 【0043】

前記高級脂肪酸エステルは、芳香族ポリカーボネート樹脂に対して、0.005～2重量%の範囲、好ましくは0.02～0.1重量%の範囲で添加されるのが適当である。かかる範囲の添加量であると、上記効果が得られ、また金型表面の汚れの原因となり難く好ましい。

#### 【0044】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、さらに光安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤等の添加剤を透明性を損なわない範囲で加えることができる。また、他のポリカーボネート樹脂、熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

#### 【0045】

本発明のプラスチックミラー用成形材料は、主としてOA機器などで用いられる通常の球面、非球面、中空、平面ミラーやポリゴンミラー、さらにはフィルム状ミラーを対象とするが、これに限定されるものではない。

#### 【0046】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお実施例中の部は重量部で



あり、%は重量%である。なお、各項目の測定は下記の方法で行なった。

【0047】

比粘度：ポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

【0048】

ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)：ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）社製2910型DSCにより昇温速度10℃/分で測定した。

【0049】

流動性 (MVR)：ペレットを用いて、ISO1133に従って、東洋精機製セミオートメルトインデクサーにより温度300℃、荷重1.2kgfで10分間に流出したポリマー量 (cm<sup>3</sup>) で示した。

【0050】

吸水率：ISO62に従い23℃、24時間水浸漬後の吸水率を測定した。

曲げ弾性率：ペレットを120℃で5時間乾燥した後、射出成形機〔住友重機（株）製SG-150〕により、シリンダー温度280℃で射出成形した試験片を用い、ISO178に従って測定した。

反り量：名機製作所（株）製M35B-D-DMを用いて120mmφ、1.2mm厚み円盤状の基体を射出成形した。その後、片面にアルミニウム膜を蒸着したものについて、温度30℃、湿度90%RHの環境下（A環境）に飽和吸水率に達するまで暴露した後、温度23℃、湿度50%RH環境（B環境）に移した。移動後、環境変化によって生じる中心から58mm部のTilt変化をジャパン・イー・エム（株）製3次元形状測定器DLD-3000Uにより経時的に測定し、Tilt変化が最大に達した値および定常に達した値の差をΔTiltとした。

【0051】

金型転写性：小坂研究所製サーフコーダー SE1100を使用して、成形した基体の表面粗さを測定した。

【0052】

〔実施例1〕

温度計、攪拌機、還流冷却器およびホスゲン吹き込み管を備えた反応器にイオン交換水32165部、水酸化ナトリウム1757部を入れ、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略すことがある)2213部および4,4'-(*m*-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(以下“BPM”と略すことがある)3039部およびハイドロサルファイト11部を溶解した後、塩化メチレン10950部を加え、攪拌下16~18℃でホスゲン1667部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、*p*-tert-ブチルフェノール92部と水酸化ナトリウム293部を加え、さらにトリエチルアミン4部を加えて30℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPMの比がモル比で40:60である無色のパウダー5554部を得た。このパウダーの比粘度は0.285、T<sub>g</sub>は144℃であった。

#### 【0053】

このパウダーに、該パウダー100部に対して、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.003部、トリメチルホスフェートを0.005部、およびステアリン酸モノグリセリドを0.045部加えた。次に、かかるパウダーをベント式二軸押出機〔神戸製鋼(株)製KTX-46〕によりシリンダー温度240℃で脱気しながら熔融混練し、ペレット化した。そして、名機製作所(株)製M35B-D-DMを用いて120mmφ、1.2mm厚み円盤状の基体を射出成形した。この基体の表面はプラスチックミラー用として充分平滑であった。さらに、この基体に住友重工業製 EKC-1 Ion Plating装置を使用して、アルミニウムを膜厚50nmになるように蒸着した。このアルミニウムを蒸着したものの吸水による最大反り量は0.4degであった。また、MVRは34g/10分、吸水率は0.083重量%、曲げ弾性率は3,260MPaであった。

#### 【0054】

#### 〔実施例2〕

実施例1のBCFを2596部、BPMを2377部使用した以外は実施例1と同様の方法で、BCFとBPMの比がモル比で50:50である無色のパウダー5224部を得た。このパウダーの比粘度は0.269、Tgは155℃であった。

#### 【0055】

このパウダーに実施例1と同様の添加剤を同量加え、実施例1と同様に溶融混練しペレット化した。そして、このペレットを実施例1と同様に射出成形し基体を得た。この基体の表面はプラスチックミラー用として充分平滑であった。この基体にアルミニウムを蒸着したものの吸水による最大反り量は0.4degであった。また、MVRは26g/10分、吸水率は0.080重量%、曲げ弾性率は3,330MPaであった。

#### 【0056】

##### 〔実施例3〕

実施例1において、さらに1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下“THPE”と略することがある)21部をホスゲン吹込み後に加え、p-tert-ブチルフェノール113部とした以外は、実施例1と同様の方法で、BCFとBPMとTHPEの比がモル比で40:60:0.5である無色のパウダー5245部を得た。このパウダーの比粘度は0.288、Tgは143℃であった。

#### 【0057】

このパウダーに実施例1と同様の添加剤を同量加え、実施例1と同様に溶融混練しペレット化した。そして、このペレットを実施例1と同様に射出成形し基体を得た。この基体の表面はプラスチックミラー用として充分平滑であった。この基体にアルミニウムを蒸着したものの吸水による最大反り量は0.4degであった。また、MVRは36g/10分、吸水率は0.083重量%、曲げ弾性率は3,280MPaであった。

#### 【0058】

##### 〔比較例1〕

実施例1において、ジヒドロキシ成分として、ビスフェノールAのみを432

0部使用した以外は実施例1と同様の方法で無色のポリマー4750部を得た。  
このパウダーの比粘度は0.289、Tgは142℃であった。

#### 【0059】

このパウダーに実施例1と同様の添加剤を同量加え、実施例1と同様に溶融混練しペレット化した。そして、このペレットを実施例1と同様に射出成形し基体を得た。この基体の表面はプラスチックミラー用として充分平滑であった。この基体にアルミニウムを蒸着したものの吸水による最大反り量は1.4degと大きかった。また、MVRは69g/10分、吸水率は0.21重量%と高く、曲げ弾性率は2,350MPaと低かった。

#### 【0060】

##### 〔比較例2〕

実施例1において、ジヒドロキシ成分として、ビスフェノールAのみを4320部使用した以外は実施例1と同様の方法で無色のポリマー4750部を得た。このパウダーの比粘度は0.286、Tgは142℃であった。

#### 【0061】

このパウダーに実施例1と同様の添加剤を同量加え、実施例1と同様に溶融混練しペレット化した。さらに、この樹脂に日本電気硝子(株)製の繊維径13ミクロンのガラス繊維1188部を加え、タンブラーにて均一に混合後、ベント式二軸押出機〔神戸製鋼(株)製KTX-46〕により240℃で脱気しながら溶融混合しペレットを得た。そして、名機製作所(株)製M35B-D-DMを用いて120mmφ、1.2mm厚み円盤状の基体を射出成形した。さらに、この基体に住友重工業製EKC-1 Ion Plating装置を使用して、アルミニウムを膜厚50nmになるように蒸着した。剛性は、6,330MPaと極めて改善したものの、ガラス繊維が一部基体表面浮き出ており、ミラーとしては使用不可なものであった。なお、MVRは64g/10分、吸水率は0.13重量%、吸水による最大反り量は0.1degであった。

#### 【0062】

これらの実施例および比較例の結果を表1にまとめて示した。

#### 【0063】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
成分a	40	50	40	—	—
成分b	60	50	60	—	—
BPA	—	—	—	100	100
THPE	—	—	0.5	—	—
ガラス繊維	—	—	—	—	25
比粘度	0.285	0.269	0.288	0.289	0.286
ガラス転移温度 (°C)	144	155	143	142	142
曲げ弾性率 (MPa)	3,260	3,330	3,280	2,350	6,330
吸水率 重量%	0.083	0.080	0.083	0.210	0.130
MVR cm <sup>3</sup>	34	26	36	69	64
シリンダー温度 (°C)	280	280	280	280	280
型締め力 (トン)	65	65	65	65	65
金型温度 (°C)	100	100	100	100	100
表面粗さ nm	30	35	35	30	600
吸水による 最大反り量 (deg)	0.4	0.4	0.4	1.4	0.1

【0064】

## 【発明の効果】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、曲げ弾性率に代表される剛性や吸水性、耐熱性、溶融流動性に優れることから、プラスチックミラー用基体材料として好適に用いられ、その奏する工業的効果は格別である。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐吸水性、曲げ弾性率、金型の精密転写性を満足する溶融流動性、耐熱性に優れた特定のポリカーボネート樹脂により形成される種々のプラスチックミラー用成形材料を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の少なくとも80モル%が(a)9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(成分a)および(b)4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(成分b)であり、且つ成分aと成分bの割合がモル比で20:80~70:30である芳香族ポリカーボネート樹脂より実質的に形成され、該ポリカーボネート樹脂は、(A)そのガラス転移温度が120℃~180℃であり、(B)23℃、24時間水浸漬後の吸水率が0.1重量%以下であり、および(C)曲げ弾性率が2800MPa~4000MPaであることを満足する樹脂により形成されていることを特徴とするプラスチックミラー用成形材料。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日

1995年 6月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

氏 名

帝人化成株式会社